

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080443

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C07C255/08
B01J 27/057
C07C231/06
C07C233/09
C07C253/24
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-181908

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 15.06.2001

(72)Inventor : HOTTA OSAMU
USHIKUBO TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 2000184144 Priority date : 20.06.2000 Priority country : JP

(54) ACRYLONITRILE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain acrylonitrile from propane, which is advantageously used as a raw material for acrylamide from the point view of both equipment and economy, not requiring any pretreatment nor refining in case of acrylonitrile from propylene as a raw material, and to provide a method for producing acrylonitrile.

SOLUTION: This acrylonitrile composition ≤ 2 ppm in oxazole concentration is obtained by vapor phase catalytic oxidation between propane and ammonia in the presence of a multiple metal oxide catalyst; wherein the multiple metal oxide catalyst contains Mo, V, X, Y and O (X is Te and/or Sb; and Y is at least one selected from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Bi, B, In, P, Ge, rare earth elements, alkali metals and alkaline earth metals) as the essential constituents and the respective proportions of Mo, V, X and Y simultaneously meet the following requirements: $0.25 < r_{Mo} < 0.98$, $0.003 < r_V < 0.5$, $0.003 < r_X < 0.5$, and $0 \leq r_Y < 0.5$ (r_{Mo} , r_V , r_X and r_Y are respective molar fractions based on the total of the essential constituent except oxygen). The other objective method for producing the acrylonitrile composition is provided as described above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80443

(P2002-80443A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002. 3. 19)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------------------|
| C 0 7 C 255/08 | | C 0 7 C 255/08 | 4 G 0 6 9 |
| B 0 1 J 27/057 | | B 0 1 J 27/057 | Z 4 H 0 0 6 |
| C 0 7 C 231/06 | | C 0 7 C 231/06 | 4 H 0 3 9 |
| 233/09 | | 233/09 | D |
| 253/24 | | 253/24 | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-181908 (P2001-181908) | (71) 出願人 | 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22) 出願日 | 平成13年6月15日 (2001. 6. 15) | (72) 発明者 | 堀田 修 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-184144 (P2000-184144) | (72) 発明者 | 牛窪 孝 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成12年6月20日 (2000. 6. 20) | (74) 代理人 | 100103997 弁理士 長谷川 曉司 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリロニトリル組成物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 プロピレンを原料としたアクリロニトリル組成物のように前処理精製の必要がなく、設備的経済的に有利にアクリルアミド用原料となる、プロパンを原料とするアクリロニトリル組成物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されたアクリロニトリル組成物であって、組成物中のオキサゾール濃度2ppm以下であるアクリロニトリル組成物とその製造方法。また複合金属酸化物触媒はMo、V、X、YおよびO (XはTeまたはSbの1種以上、YはNb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Bi、B、In、P、Ge、希土類元素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の1種以上) を必須成分とし、Mo、V、XおよびYの割合が、

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

(r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く必須成分合計に対するモル分率を表わす) を同時に満たす。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されたアクリロニトリル組成物であつて、該組成物中のオキサゾールの含有量が 2 ppm 以下であることを特徴とするアクリロニトリル組成物。

【請求項 2】 モリブデンおよびバナジウム並びにテルルまたはアンチモンのうちの少なくとも一種の元素を必須成分とする複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されたものである請求項 1 に記載のアクリロニトリル組成物。

【請求項 3】 複合金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、X、Y および酸素（X はテルルまたはアンチモンのうちの少なくとも 1 種、Y はニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれた 1 種以上の元素を示す）を必須成分とする触媒であることを特徴とする請求項 2 に記載のアクリロニトリル組成物。

【請求項 4】 複合金属酸化物触媒のモリブデン（Mo）、バナジウム（V）、X および Y の存在割合が、下記の条件

$$\begin{aligned} 0.25 < r_{Mo} < 0.98 \\ 0.003 < r_V < 0.5 \\ 0.003 < r_X < 0.5 \\ 0 \leq r_Y < 0.5 \end{aligned}$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo、V、X および Y のモル分率を表わす）を同時に満たしていることを特徴とする請求項 3 に記載のアクリロニトリル組成物。

【請求項 5】 プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応が、反応温度 300～490℃、ガス空間速度 100～10000 h⁻¹、圧力 0.01～1 MPa、反応系に供給する酸素の割合がプロパンに対して 0.2～4 モル倍量、反応系に供給するアンモニアの割合がプロパンに対して 0.1～3 モル倍量であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアクリロニトリル組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のアクリロニトリル組成物を原料として製造されたことを特徴とするアクリルアミド。

【請求項 7】 プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応によってアクリロニトリルを製造する方法において、該反応を行う反応器出口でのオキサゾールのアクリロニトリルに対する副生率が 50 ppm 以下であることを特徴とするアクリロニトリル組成物の製造方法。

【請求項 8】 モリブデンおよびバナジウム並びにテルルまたはアンチモンのうちの少なくとも一種の元素を必

須成分とする複合金属酸化物触媒の存在下、プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を行う請求項 7 に記載のアクリロニトリルの組成物製造方法。

【請求項 9】 複合金属酸化物触媒が、モリブデン、バナジウム、X、Y および酸素（X はテルルまたはアンチモンのうちの少なくとも 1 種、Y はニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれた 1 種以上の元素を示す）を必須成分とする触媒である請求項 8 に記載のアクリロニトリル組成物の製造方法。

【請求項 10】 複合金属酸化物触媒のモリブデン（Mo）、バナジウム（V）、X および Y の存在割合が、下記の条件

$$\begin{aligned} 0.25 < r_{Mo} < 0.98 \\ 0.003 < r_V < 0.5 \\ 0.003 < r_X < 0.5 \\ 0 \leq r_Y < 0.5 \end{aligned}$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo、V、X および Y のモル分率を表わす）を同時に満たしていることを特徴とする請求項 9 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

【請求項 11】 プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応が、反応温度 300～490℃、ガス空間速度 100～10000 h⁻¹、圧力 0.01～1 MPa、反応系に供給する酸素の割合がプロパンに対して 0.2～4 モル倍量、反応系に供給するアンモニアの割合がプロパンに対して 0.1～3 モル倍量であることを特徴とする請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

【請求項 12】 請求項 7～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法において得られたアクリロニトリルを原料として使用することを特徴とするアクリルアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されるアクリロニトリル組成物およびその製造方法に関する。特に、プロパンの気相アンモニア酸化反応により合成され、アクリロニトリル中の不純物の 1 種であるオキサゾールの含有量が少ないアクリロニトリル組成物に関し、特に、特別な精製工程を必要とせずにアクリルアミドを製造するための原料として使用できる高品位のアクリロニトリル組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリロニトリルは ABS 樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AS 樹

脂（アクリロニトリルースチレン共重合体）などの合成樹脂、アクリル繊維、合成ゴム、アクリルアミドなどの中間原料として工業的に重要である。特に、これらのうちのABS樹脂は堅ろうで熱可塑性に優れていることから、OA機器、弱電関係、車両などの材料として使用され、また、アクリルアミドは凝集剤、土壌改良剤などに使用されている。現在、アクリロニトリルは工業的にはプロピレンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されているが、最近では価格の上で有利なプロパンからの製造方法に関心が高まっている。

【0003】アクリロニトリル中に存在する微量の不純物の種類と量は、その製造方法や原料中に含まれる不純物などに依存するが、アクリロニトリル中の不純物の種類や量によっては、上記したような目的製品の品質に悪影響を及ぼしたり、あるいは製品を製造する速度を低下させたりする問題が生じる。さらには、不純物の種類と量によっては、保存や輸送の際に、重合物質や着色物質を生じさせることもある。このようなことから、アクリロニトリル組成物中の不純物の種類や量について、これを使用した製品の製造に応じて、関心が持たれている。

【0004】従来の代表的なアクリロニトリルの製造方法では、流動床反応器にプロピレン又はプロパン、アンモニアおよび酸素含有ガスを供給して高温で反応させ、アクリロニトリルを生成させる。該反応器から流出するアクリロニトリルを含むアンモ酸化反応ガスは、硫酸水溶液で洗浄、冷却され、未反応のアンモニアが中和されて硫酸アンモニウム水溶液として吸収除去される。続いて、未反応のアンモニアが除去されたアンモ酸化反応ガスを更に冷却した後、アクリロニトリル吸収塔においてアクリロニトリル、青酸、アセトニトリル、アクロレイン等の副生成物を水中に吸収又は溶解させてアンモ酸化反応ガスから分離する。アクリロニトリル等を溶解した水溶液には、アクリロニトリル回収塔においてストリッピングや蒸留等の手段が適宜組み合わせて供され、生成したアクリロニトリルが回収される。この回収された粗アクリロニトリルは精製系へ送られ、青酸を含む軽沸分の分離、脱水、高沸分の分離が行われ、最終的に製品のアクリロニトリルが得られる。

【0005】しかしながら、従来の方法で製造されたアクリロニトリル組成物の中にはオキサゾール等の塩基性不純物が含まれていることが多く、アクリルアミドの原料とするためには、強酸性カチオン交換樹脂との接触処理を行う等の特別な精製工程を必要としている。

【0006】例えば、特公昭57-26264号公報、特公昭61-35171号公報には、オキサゾールを除去することによりアクリロニトリルからアクリルアミドへの水和反応の触媒の寿命が延びることが記載されている。特開昭55-13281号公報、特開昭63-118305号公報には、アクリロニトリルをカチオン交換樹脂で処理して、オキサゾール濃度を25ppm以下と

することにより、得られるアクリルアミドのモノマー水溶液の安定性が向上すること、それを重合してポリマーとしたときの水溶性及び水溶液の粘性が向上することが記載されている。

【0007】更に、特開平8-157439号公報には、含水強酸性カチオン交換樹脂でアクリロニトリル中のオキサゾールの濃度を2ppm以下とし、続いて1級及び／又は2級アミノ基を有する樹脂、及び／又は活性炭で処理する方法が記載されており、オキサゾールの濃度が2ppmを超えるアクリロニトリルを用いて製造されたアクリルアミドの品質が悪化するという知見が示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記の様に、アクリルアミドの原料としてアクリロニトリルを使用する為には、オキサゾールを除去するという前処理を必要としている。

【0009】本発明においては、例えば、強酸性カチオン交換樹脂との接触処理のような特別な前処理工程（精製工程）を必要とすることなく、従って設備的にも経済的にも有利にアクリルアミドの原料と成り得るアクリロニトリル組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者はプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を詳細に研究したところ、生成するアクリロニトリル組成物中の不純物の種類と濃度が、プロピレンとアンモニアとの気相接触酸化反応により得られたアクリロニトリル組成物中の不純物とは異なることを見出した。特に、特定の触媒の存在下にプロパンとアンモニアとを気相接触酸化反応させて得られたアクリロニトリル組成物のオキサゾールの含有量が、プロピレンとアンモニアとの気相接触酸化反応により得られたアクリロニトリル組成物のそれと比較して、著しく少なくなることを見出し、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明の要旨は、プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応により製造されたアクリロニトリル組成物であって、該組成物中のオキサゾールの含有量が2ppm以下であることを特徴とするアクリロニトリル組成物、およびプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応によってアクリロニトリルを製造する方法において、該反応を行う反応器出口でのオキサゾールのアクリロニトリルに対する副生率が50ppm以下であることを特徴とするアクリロニトリルの製造方法、に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明においては、プロパンとアンモニアを気相接触酸化反応させてアクリロニトリルを製造する。原料とするプロパンには、例えばプロピレン等のブ

ロパン以外の炭化水素が含まれていてもよい。

【0014】上記気相接触酸化反応に用いる反応器の方式には特に制限はなく、固定床方式、流動層方式、移動層方式等の通常気相接触反応に用いられる反応器を使用することができるが、反応熱の除去が容易である等の理由から流動層方式が好ましい。

【0015】上記気相接触酸化反応において使用される触媒については特に限定されず、V-Sb系酸化物触媒（特開昭47-33783号公報、特公昭50-23016号公報）、V-Sb-W系酸化物触媒（特開平2-261544号公報）、V-Sb-Sn-Cu-Bi系、V-Sb-Sn-Cu-Te系酸化物触媒（以上特開平4-275266号公報）、Sb-Sn系、As-Sn系、Mo-Sn系、V-Cr系酸化物触媒（以上特公昭50-28940号公報）、Mo-Bi-Fe-Al系酸化物触媒（特開平3-157356号公報）、Mo-Cr-Te系酸化物触媒（米国特許第5,171,876明細書）、Mo-Bi-Cr系酸化物触媒（特開平7-215925号公報）、Cr-Sb-W系酸化物触媒（特開平7-157461号公報）、Mo-Sb-W系酸化物触媒（特開平7-157462号公報）、Mo-Bi-Cr-Nb系酸化物触媒（特開平6-116225号公報）等で提案されている触媒を使用することができる。また、本発明者らが提案しているMo、V、Teを必須成分とした酸化物触媒（特開平2-257号公報、特開平5-148212号公報、特開平5-208136号公報）、およびMo、V、Sbを必須成分とした酸化物触媒（特開平9-157241号公報）は優れた性能を示し、本発明に好ましく使用できる。

【0016】本発明で好ましく使用できるMoおよびV並びにTeまたはSbのうちの少なくとも1種を必須成分とした酸化物触媒とは、具体的には、モリブデン、バナジウム、X、Yおよび酸素（ここで、Xはテルルまたはアンチモンの中の少なくとも1種を示し、Yはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、ゲルマニウム、希土類元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれた1種以上の元素を示す）を必須成分とする複合金属酸化物触媒触媒である。更に詳しくは、複合金属酸化物触媒中のモリブデン（Mo）、バナジウム（V）、XおよびYの存在割合が、下記条件

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0 \leq r_Y < 0.5$$

（ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_X 、 r_Y は酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、XおよびYのモル分率を表わす）を同時に満たしている複合金属酸化物触媒

がより一層優れた性能を示す。

【0017】これらの触媒の製造方法は特に制限されず、それ自体既知の通常用いられる方法、例えば、構成元素を含む溶液またはスラリーを乾燥させ、乾燥物を加熱処理する方法により製造される。また、周知の担体成分、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、アルミノシリケート、珪藻土などを1~90重量%程度含んだ混合物として使用することもできる。

【0018】プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応の条件としては、反応温度300~490℃、ガス空間速度（SV）100~10000h⁻¹、圧力0.01~1MPa、反応系に供給する酸素の割合がプロパンに対して0.2~4モル倍量、反応系に供給するアンモニアの割合がプロパンに対して0.1~3モル倍量であると、目的とするアクリロニトリルの収率や選択率が良好となり好ましい。また、アクリロニトリルの選択率を高めるために、プロパンの転化率を10~70%程度に抑えて反応を行い、未反応のプロパンを反応生成物から分離、回収し再度気相接触反応器に供給することも可能である。

【0019】上記の様にして得られる反応ガス中のオキサゾールの量はアクリロニトリルに対して50ppm以下であり、プロピレンを原料とした従来のアンモ酸化反応によって得られるものと比べ、著しく少なく、従来アクリロニトリルの回収、精製に用いられる方法を適用することにより、本発明のオキサゾールの含有量が2ppm以下であるアクリロニトリル組成物を得ることができる。なお、本明細書において、オキサゾール等のアクリロニトリル中に含まれる成分の含有量は、特に明記しない限り質量基準である。

【0020】反応器から流出するアクリロニトリルを含む反応生成ガスからアクリロニトリルを回収して好ましくない副生不純物を除去する方法としてはいくつかの方法が提案されているが、例えば、石油学会誌 第17巻、第2号、162~165頁に斎藤茂氏が記すように、まず硫酸水溶液により洗浄し、未反応のアンモニアを硫酸アンモニウムとして除去し、更に冷却した後、アクリロニトリル吸収塔において目的生成物であるアクリロニトリルをはじめ、胍酸、アセトニトリル、アクロレイン等の副生成物を水中に吸収又は溶解させて分離する。アクリロニトリル等を溶解した水溶液は、アクリロニトリル回収塔においてストリッピングや蒸留などの手段を適宜組み合わせて、粗アクリロニトリルを回収する。この回収された粗アクリロニトリルは精製系へ送られ、胍酸を含む軽沸分の分離、脱水、高沸分の分離を行って最終的に製品のアクリロニトリル組成物が得られる。

【0021】本発明においては、反応器から流出する反応生成ガスに含まれるオキサゾールはアクリロニトリルに対して50ppm以下と、従来と比べて非常に少量で

ある為、そのほとんどがアセトニトリル等の副生成物と共に上記のアクリロニトリル回収塔の中段より抜き出される結果、該回収塔の塔頂から流出する粗アクリロニトリル中への混入量が極めて微量となり、得られたアクリロニトリル組成物中のオキサゾールの含有量は通常2 ppm以下、好ましくは1 ppm以下とすることができる。得られたアクリロニトリル組成物は前記したような強酸性カチオン交換樹脂との接触処理のような特別の精製工程を経ることなく、アクリルアミドの原料アクリロニトリルとして供することができる。

【0022】また、本発明のアクリロニトリル組成物に含まれる他の成分の含有量は、通常アルデヒド類50 ppm以下、胍酸10 ppm以下、アセトン300 ppm以下、アセトニトリル500 ppm以下、過酸化水素1.0 ppm以下、鉄分0.2 ppm以下、銅分0.1 ppm以下、アクロレイン5 ppm以下、プロピオニトリル30 ppm以下、水分0.5%以下である。更に重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)を30~60 ppm混合していてもよい。

【0023】本発明で得られたアクリロニトリル組成物は、銅系の触媒存在下で濃硫酸を添加して90~175℃で製造される硫酸水和法、ウルマン銅またはラミネー銅を使用して直接アクリロニトリルと水とを反応させる接触水和法、及び微生物が分泌する酵素によりアクリロニトリルを水和するバイオ法等によるアクリルアミドの製造に、特別の精製工程等を経ることなく原料として使用することができる。

【0024】

【実施例】次に、本発明方法の具体的態様を実施例を用いて説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_0.3\text{T}_e0.16\text{Nb}_0.12\text{O}_n$ の複合酸化物を SiO_2 に担持させた触媒(SiO_2 は触媒全体の10%)を次のように調製した。温水5.68リットルに、1.38kgのparamolibden酸アンモニウム塩、0.275kgのmetavanadate酸アンモニウム塩、0.413kgのtelluric acidを溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにシリカ含量が20%のシリカゾル0.6582kg、およびニオブの濃度が0.4mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液1.02kg(スタルク社製シュウ酸ニオブアンモニウムを使用)を混合してスラリーを調製した。このスラリーを乾燥させて水分を除去した。次いで、得られた乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600

℃で2時間焼成した。

【0025】上記の複合金属酸化物触媒120gと平均粒子径が40μmの球状のシリカ粒子480gを混合し、内径50mmのステンレス製の流動層反応器に充填した。該反応器下部より窒素ガスを導入し、反応器出口での圧力0.19MPaを保持して触媒層の温度を460℃まで上昇させた。その後、酸素、アンモニアおよびプロパンを少量ずつ供給し、最終的にプロパン/アンモニア/酸素/窒素ガスの供給量比がモル比で1/0.3/1.68/6.32となるように供給した。また、反応温度が460℃を保持できるように温度を制御してアクリロニトリルを製造した。このとき反応器出口におけるオキサゾールの含有量はアクリロニトリルに対して22 ppmであることが検出された。

【0026】このアクリロニトリルを含む反応生成物をガス状で硫酸水溶液中に導入し、未反応のアンモニアを硫酸アンモニウムとして除去し、更に冷却した後、アクリロニトリル吸収塔において目的生成物であるアクリロニトリルをはじめ、胍酸、アセトニトリル、アクロレイン等の副生成物を水中に溶解させて分離する。アクリロニトリル等を溶解した水溶液を蒸留を繰り返すことにより副生成物を除去してアクリロニトリル組成物を得た。そのアクリロニトリル組成物中のオキサゾールを分析したところ、アクリロニトリルに対して1 ppm以下であった。

比較例1

実施例1で使用した触媒の代わりに、実験式 $\text{Sb}_{19.3}\text{Fe}_{10}\text{Cu}_{2.5}\text{T}_e2.9\text{Mo}_0.6\text{W}_0.3\text{P}_0.1\text{Ni}_0.1\text{O}_x$ で表される複合金属酸化物を SiO_2 に担持した触媒120gを使用し、反応器にプロピレン/アンモニア/酸素/窒素ガスの供給量比がモル比で1/0.3/1.68/6.32となるように供給したこと以外は、実施例1と同様にしてアクリロニトリル組成物を製造した。このとき反応器出口におけるオキサゾールの含有量はアクリロニトリルに対して2400 ppmであった。

【0027】このアクリロニトリルを含む反応生成物を実施例1と同様に処理してアクリロニトリル組成物を得た。そのアクリロニトリル組成物中のオキサゾールを分析したところ、アクリロニトリルに対して11 ppmであった。

【0028】

【発明の効果】プロパンの気相アンモ酸化反応により製造された本発明のアクリロニトリル組成物は、精製等の前処理を行わずにアクリルアミドの原料として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// C 0 7 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 0 7 B 61/00

特許コード (参考)
3 0 0

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA02B BB06A
BB06B BC01A BC08A BC16A
BC18A BC23A BC25A BC26A
BC38A BC50A BC51A BC54A
BC54B BC55A BC55B BC56A
BC58A BC59A BC59B BC62A
BC66A BC67A BC68A BC70A
BC71A BC72A BC75A BD03A
BD07A BD10A BD10B CB07
DA05 FA01 FA02 FC08
4H006 AA01 AA02 AC54 BA02 BA06
BA09 BA10 BA11 BA12 BA13
BA14 BA15 BA16 BA19 BA20
BA21 BA23 BA24 BA25 BA26
BA30 BC10 BC11 BC13 BC18
BC31 BC32 BE14 BE30
4H039 CA70 CL50

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**